L'atome à plusieurs électrons

I- Atome d'hélium (z=2)

Dans le cas d'un atome polyélectronique, la résolution de l'équation de schrödinger est impossible à cause du nombre d'interactions qui se manifestent. Considérons le cas le plus simple de ce type atomes, l'hélium, constitué de 2 électrons et un noyau à 2 protons (Fig.1).

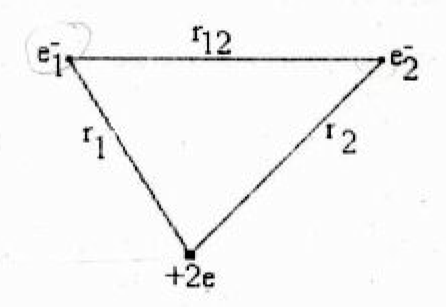


Fig.1

On a 3 interactions : une entre les 2 électrons et 2 autres entre le noyau et chacun des 2 électrons.

L'énergie potentielle du système est donc : $V=-2e^2/4\pi\varepsilon_0 r_1-2e^2/4\pi\varepsilon_0 r_2+e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$.

Le noyau est considéré fixe, l'énergie cinétique du système est :$E_c = m(v_1^2+v_2^2)/2$.

L'Hamiltonien de l'atome d'He est : $\hat{H}=-(h^2/8m\pi^2)(\Delta_1+\Delta_2)-(e^2/4\pi\varepsilon_0)(2/r_1+2/r_2-1/r_{12})$

Δ_1 et Δ_2 les Laplaciens des 2 électrons.

Pour résoudre cet équation, on adopte une approximation dite des particules indépendantes : chaque électron sera considéré comme s'il était tout seul autour du noyau, il se déplacera de façon indépendante des autres. Il est donc soumis au potentiel du noyau corrigé de la présence des autres électrons.

On se retrouvera alors avec le modèle de l'atome d'hydrogène. Le potentiel subi par chaque électron séparément est : $V_i=-e^2Z_{eff}/4\pi\varepsilon_0 r_i$

avec $Z_{eff}=Z^*=Z-\sigma$: le numéro atomique effectif et σ : constante d'écran.

Dans le cas de l'He, cette approximation se traduit par :

$\hat{H}=-(h^2/8m\pi^2)(\Delta_1+\Delta_2)-(e^2/4\pi\varepsilon_0)((2-\sigma_1)/r_1+(2-\sigma_2)/r_2)$

σ_1 et σ_2 constantes d'écran relatives aux 2 électrons ($\sigma_1=\sigma_2=\sigma$ car les 2 électrons sont identiques).

$\hat{H}$ est la somme de 2 termes : $\hat{H}=\hat{H}_1+\hat{H}_2$ tel que :

$\hat{H}_1=-(h^2/8m\pi^2)(\Delta_1)-(2-\sigma_1)e^2/4\pi\varepsilon_0 r_1$ ne dépend que de l'électron 1.

$\hat{H}_2=-(h^2/8m\pi^2)(\Delta_2)-(2-\sigma_2)e^2/4\pi\varepsilon_0 r_2$ ne dépend que de l'électron 2.

L'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi_{12}=E\Psi_{12}$ s'écrit donc $(\hat{H}_1+\hat{H}_2)\Psi_{12}=E\Psi_{12}$ avec Ψ_{12} la fonction d'onde relative au 2 électrons. La solution admise pour cette équation est $\Psi_{12}=\varphi_1\varphi_2$ où φ_1 ne dépend que de l'électron 1 et φ_2 ne dépend que de l'électron 2. On peut, donc, écrire $\hat{H}_1\varphi_1=E_1\varphi_1$ et $\hat{H}_2\varphi_2=E_2\varphi_2$.

Donc : $(\hat{H}_1+\hat{H}_2)\Psi_{12}=E\Psi_{12} \Leftrightarrow (\hat{H}_1+\hat{H}_2)\varphi_1\varphi_2=\hat{H}_1\varphi_1\varphi_2+\hat{H}_2\varphi_1\varphi_2$

$$=E_1\varphi_1\varphi_2+\varphi_1 E_2\varphi_2$$

$$=(E_1+E_2)\varphi_1\varphi_2.$$

Donc : $E = E_1+E_2$

Cette approximation permet de ramener la résolution de l'équation de Schrödinger polyélectronique (mathématiquement impossible) à celle de N (nombres d'électrons) équations monoélectroniques de type hydrogènoïde : $[-(h^2/8m\pi^2)(\Delta_i)-Z^*_i e^2/4\pi\varepsilon_0 r_i]\varphi_i=E_i\varphi_i$. $E_i=-13,6(Z^*_i/n)^2$ eV. $Z^*_i=Z-\Sigma_j\sigma_j$, Z^*e: la charge apparente du noyau.

$E=\Sigma_i E_i$: énergie totale.

La constante d'écran σ est calculée à l'aide des règles empiriques de Slater. L'effet d'écran d'un électron d'un groupe j sur un autre du groupe i est donné par :

- pour chaque électron j extérieur (j>i) alors $\sigma_j=0$,
- pour chaque électron j du même groupe (j=i) alors $\sigma_j=0,35$, si j=i=1 alors $\sigma_1=0,31$,
- pour chaque électron j intérieur (j<i) alors $\sigma_j=1$, par exception si l'électron i est dans l'état s ou p et si $\Delta n=1$ alors $\sigma_j=0,85$ (n nombre quantique principal).

Les différents groupes de niveaux arbitrairement numérotés sont indiqués dans le Tab.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f	5s5p	5d	5f	6s6p	6d	7s

II- Diagramme énergétique

1s|2s2p|3s3p|4s|3d4p|5s|4d|5p6s|4f|5d|6p7s|5f|6d 7p
(Règle de Klechkowsky)

Dans le cas des atomes plyélectroniques, un numéro atomique Z^* est associé à chacun des électrons. Ainsi, des électrons de la même couche peuvent avoir des énergies différentes (E_i=-13,6$(Z^*_i/n)^2$ eV). Ceci est illustré sur la Fig.2.

E(eV)		
		3d
		3p
n=3	3s 3p 3d	3s
		2p
n=2	2s 2p	2s
n=1	1s	1s
	atome d'hydrogène	atome polyèlectronique

Fig.2

III- Structure électronique des atomes

La configuration électronique d'un atome est la répartition de ses Z électrons sur ses OA. Elle se base sur 3 règles fondamentales.

- principe de stabilité maximum : on commence par remplir les niveaux d'énergie les plus bas possibles pour avoir la stabilité la plus grande. Ce remplissage suit la règle de Kechkowsky Fig.3, qui permet de peupler les sous-niveaux d'énergie $E_{n,l}$ par ordre croissant. Autrement dit, les OA se remplissent par ordre croissant des valeurs de (n+l). Si 2 OA ont la même valeur pour (n+l) alors c'est celle qui a le n le plus petit qui est rempli la première.

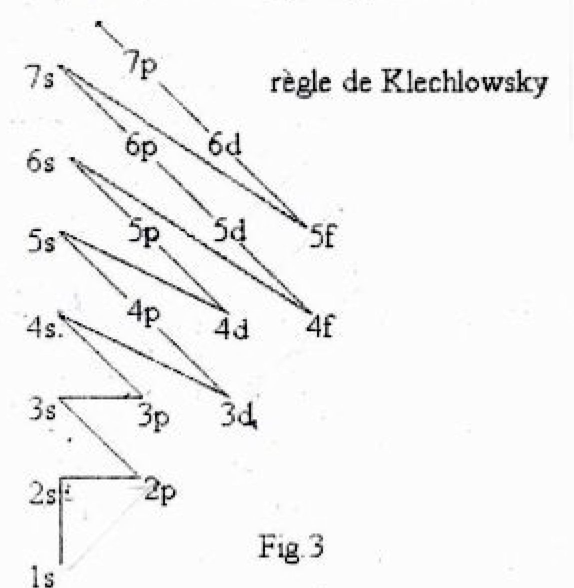
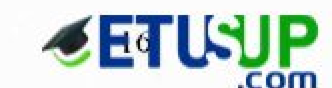


Fig.3



- Principe d'exclusion de Pauli : dans un atome, 2 électrons quelconques ne peuvent jamais avoir leurs 4 nombres quantiques identiques. Ils doivent être différents au moins par un nombre. Une OA ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spin opposés ($s=\pm 1/2$).
- Règle de Hund : les électrons ont tendance à occuper toutes les OA de même énergie avant de s'apparier.

Exemples de configurations électroniques :

He(Z=2) : $1s^2$

C(Z=6) : $1s^2 2s^2 2p^2$ = [He]$2s^2 2p^2$. Dans cette exemple, [He] : indique les électrons du cœur (interne) et $2s^2 2p^2$ les électrons de valence.

Ne(Z=10): $1s^2 2s^2 2p^6$ Na(Z=11): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ = [Ne]$3s^1$

Les électrons peuvent être représentés dans des cases quantiques, exemple de Na :

[↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] [↑]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$

Les électrons de la couche de nombre n le plus élevé jouent le rôle principal dans les réactions chimiques. Ce sont eux en particulier, qui participe à la formation des liaisons chimiques. Cette couche est appelée couche externe, ou périphérique ou couche de valence.


ETUSUP.com